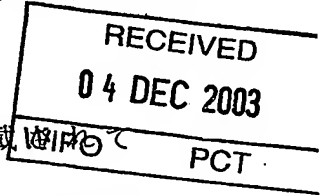


日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

15.10.03



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載
している事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月11日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-298310
[ST. 10/C]: [JP2002-298310]

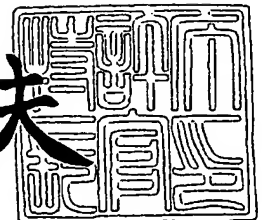
出 願 人
Applicant(s): 宇部興産株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 SHPKS02022
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 77/00
C08L 25/04
C08L 51/04
C08L 55/02

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0
宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 福井 康治

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0
宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 浦田 嘉浩

【特許出願人】

【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物及びその成形体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 数平均分子量10000～20000のポリアミド樹脂79～20重量部と、

(B) 膨潤度10～80、重量平均粒子径100～600nmからなるゴム状重合体40～80重量%の存在下に芳香族ビニル系単量体90～50重量%、シアニ化ビニル系単量体10～50重量%及び上記単量体に共重合性を有するその他のビニル単量体0～30重量%からなる単量体混合物60～20重量%をグラフト重合してなり、アセトン可溶分の数平均分子量が20000～200000のグラフト重合体20～79重量部と、

(C) 不飽和カルボン酸単量体0.05～20重量%、芳香族ビニル系単量体89.95～50重量%及びシアニ化ビニル系単量体10～49.95重量%を共重合してなる数平均分子量35000～60000の不飽和カルボン酸変性共重合体1～60重量部と、

(D) 芳香族ビニル系単量体90～50重量%、シアニ化ビニル系単量体10～50重量%及び上記単量体と共重合性を有するその他のビニル単量体0～60重量%を共重合してなる共重合体0～50重量部（但し、上記(A)、(B)、(C)及び(D)の合計を100重量部とする。）とからなる熱可塑性樹脂100重量部、並びに

(E) 無機充填材0.05～150重量部からなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 ゴム状重合体が共役ジエン又は共役ジエン共重合体である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 グラフト重合体がゴム状重合体の存在下にスチレンとアクリロニトリルとをグラフト重合してなるものである請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 不飽和カルボン酸変性共重合体における不飽和カルボン酸がメタクリル酸である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】 不飽和カルボン酸変性共重合体がメタクリル酸とスチレンとアクリロニトリルとを共重合してなるものである請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】 無機充填剤が、一単位の一辺が $0.002 \sim 1 \mu\text{m}$ 、厚みが $6 \sim 20 \text{\AA}$ である層状珪酸塩である請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 6 記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる自動車部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐衝撃性、特に、低温における耐衝撃性と流動性のバランスに優れると共に、耐熱性、耐薬品性、塗装性にも優れる熱可塑性樹脂組成物及びその成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリアミド樹脂は、耐薬品性、機械的強度、耐熱性、耐磨耗性等に優れており、電気・電子部品、機械部品や自動車部品として広く用いられているが、耐衝撃性に劣る欠点を有している。他方、ゴム強化スチレン系樹脂である HIPS（ハイインパクトスチレン共重合体樹脂）、ABS樹脂（アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体樹脂）、AES樹脂（アクリロニトリルエチレン・プロピレン系ゴースチレン共重合体樹脂）、AAS樹脂（アクリロニトリルエチレン・プロピレン系ゴースチレン共重合体樹脂）等は、耐衝撃性や成形性に優れており、これらも自動車部品、事務機器部品、電気部品等として広く用いられているが、しかし、耐薬品性や耐磨耗性に劣るという欠点を有している。

そこで、これらの樹脂の相互の欠点を補うために、ポリアミド樹脂とABS樹脂のブレンドが提案されている（特許文献 1 参照）。しかし、ポリアミド樹脂とABS樹脂とは相溶性が乏しいので、不飽和カルボン酸をスチレンやアクリロニトリルと共重合してなる不飽和カルボン酸変性共重合体をポリアミド樹脂とAB

S樹脂に相溶化剤として配合することが提案されており（特許文献2参照）、このような相溶性の改善に伴って、耐衝撃性についても、ある程度の改善が得られている。

【0003】

しかし、最近に至って、家電製品や自動車部品等の大型化や薄肉化が一層進展するなか、成形サイクルを向上して、その生産性を高めるべく、耐衝撃性と共に、流動性に優れたポリアミド樹脂／ゴム強化スチレン系樹脂組成物、特に、ポリアミド樹脂／ABS樹脂組成物が求められるに至っている。

そこで、相溶化剤として、限られた範囲の還元粘度を有する不飽和カルボン酸変性共重合体を用いることによって、耐衝撃性と流動性のバランスを図ることが提案されているが、未だ、十分とはいえない（特許文献3参照）。

【0004】

【特許文献1】特公昭38-23476号

【特許文献2】特公平7-84549号

【特許文献3】特開2000-17170号

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ポリアミド樹脂／ゴム強化スチレン系樹脂組成物における上述した問題を解決するためになされたものであって、耐衝撃性と流動性のバランスに優れ、更に、耐熱性、耐薬品性、塗装性にも優れるポリアミド樹脂／ゴム強化スチレン系樹脂組成物、特に、ポリアミド樹脂／ABS樹脂組成物及びその成形体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、

(A) 数平均分子量10000～20000のポリアミド樹脂79～20重量部と、

(B) 膨潤度10～80、重量平均粒子径100～600nmからなるゴム状重合体40～80重量%の存在下に芳香族ビニル系単量体90～50重量%、シア

ン化ビニル系単量体 10～50 重量% 及び上記単量体に共重合性を有するその他のビニル単量体 0～30 重量% からなる単量体混合物 60～20 重量% をグラフト重合してなり、アセトン可溶分の数平均分子量が 20000～200000 のグラフト重合体 20～79 重量部と、

(C) 不飽和カルボン酸単量体 0.05～2.0 重量%、芳香族ビニル系単量体 89.95～50 重量% 及びシアン化ビニル系単量体 10～49.95 重量% を共重合してなる数平均分子量 35000～60000 の不飽和カルボン酸変性共重合体 1～60 重量部と、

(D) 芳香族ビニル系単量体 90～50 重量%、シアン化ビニル系単量体 10～50 重量% 及び上記単量体と共重合性を有するその他のビニル単量体 0～60 重量% を共重合してなる共重合体 0～50 重量部 (但し、上記 (A)、(B)、(C) 及び (D) の合計を 100 重量部とする。) とからなる熱可塑性樹脂 100 重量部、並びに

(E) 無機充填材 0.05～150 重量部からなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明において、ポリアミド樹脂 (A) としては、例えば、ナイロン 6、ナイロン 46、ナイロン 66、ナイロン 69、ナイロン 610、ナイロン 612、ナイロン 116、ナイロン 4、ナイロン 7、ナイロン 8、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 6I、ナイロン 6/66、ナイロン 6T/6I、ナイロン 6/6T、ナイロン 66/6T、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリビス (4-アミノシクロヘキシル) メタンドデカミド、ポリビス (3-メチル-4-アミノシクロヘキシル) メタンドデカミド、ポリメタキシリレンアジパミド、ナイロン 11T、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド、ポリアミドエラストマー等を挙げることができる。上記において、I はイソフタル酸成分、T はテレフタル酸成分を示す。これらのうち、特にナイロン 6、ナイロン 46、ナイロン 66、ナイロン 12、ナイロン 6T/6I、ナイロン 6/6T、ナイロン 66/6T が好ましく用いられる。

【0008】

本発明におけるポリアミド樹脂 (A) は、数平均分子量が10000～20000の範囲にある。数平均分子量が10000よりも小さいと、耐衝撃性が低下するので好ましくなく、また数平均分子量が20000よりも大きくなると、流動性が低下するので好ましくない。

【0009】

本発明において、グラフト重合体 (B) とは、膨潤度10～80、重量平均粒子径100～600 nmからなるゴム状重合体40～80重量%の存在下に芳香族ビニル系単量体90～50重量%、シアン化ビニル系単量体10～50重量%及び上記単量体に共重合性を有するその他のビニル単量体0～30重量%からなる単量体混合物60～20重量%をグラフト重合してなり、アセトン可溶分の数平均分子量が20000～200000の範囲にあるものをいう。

【0010】

上記グラフト重合体において、上記ゴム状重合体としては、例えば1, 3-ポリブタジエン、ポリイソプレン等に代表される共役ジエンゴムや、また、共役ジエンとこれに共重合可能な単量体を共重合してなる共役ジエン共重合体が好ましく用いられる。上記共役ジエン系単量体と共重合可能な単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート等の不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体等を挙げることができる。従って、上記ゴム状重合体の具体例として、例えば、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-メチルメタアクリレート共重合体等を挙げることができる。

【0011】

本発明によれば、グラフト重合体は、このようなゴム状重合体に芳香族ビニル系単量体とシアン化ビニル系単量体と、必要に応じて、これらに共重合性を有するその他のビニル単量体をグラフト重合させることによって得ることができる。上記芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチ

ルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン等を挙げることができ、これらは単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。これらのなかでは、特に、スチレンや α -メチルスチレンが好ましく用いられる。他方、シアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げることができ、これらも単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。特に、アクリロニトリルが好ましく用いられる。

【0012】

上記芳香族ビニル系単量体とシアン化ビニル系単量体に共重合性を有するその他のビニル単量体として、例えば、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、O-クロルーN-フェニルマレイミド等のマレイミド系単量体、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の不飽和カルボン酸エステル系単量体等を挙げることができる。

【0013】

本発明によれば、このようにして得られるグラフト重合体において、ゴム状重合体は、10～80、好ましくは、15～50、特に好ましくは、25～45の範囲の膨潤度を有する。膨潤度とは、次のようにして測定、算出された値である。即ち、ラテックスを凝固、乾燥させた後、約1gのポリマーを精秤し、約50gのトルエン中に浸漬して、23℃で48時間放置してポリマーを膨潤させ、余分なトルエンをデカンテーションにより除く。膨潤したポリマーを素早く精秤した後、80℃で24時間減圧乾燥する。吸収されたトルエンが蒸発除去されたら、再び精秤し次式により膨潤度を算出する。

膨潤度 = $\{ (\text{膨潤したポリマー重量}) - (\text{乾燥ポリマー重量}) \} / (\text{乾燥ポリマー重量})$

膨潤度が10未満あるいは80を超えると、耐衝撃性の低下が著しい。

【0014】

更に、本発明によれば、グラフト重合体において、ゴム状重合体の重量平均粒子径は100～600nmの範囲にあることが好ましく、特に、150～450nmの範囲にあることが好ましい。本発明によれば、後述するように、種々の方

法によって得られた膨潤度と重量平均粒子径のゴム重合体を有するジエン系ゴムラテックス粒子をそのままか、あるいは凝集、肥大化させた後、このように肥大化させたジエン系ゴムラテックス粒子の存在下に、前述したように、芳香族ビニル系単量体とシアン化ビニル系単量体とをグラフト重合させることによって、グラフト重合体を得ることが好ましい。ジエン系ゴムラテックス粒子を凝集肥大化させるには、既によく知られているように、機械的に凝集させてもよく、また、ラテックスに酸性物質を加えてもよい。

【0015】

更に、本発明においては、グラフト重合体のアセトン可溶分の数平均分子量は、20000～200000の範囲である。グラフト重合体のアセトン可溶分の数平均分子量が20000よりも小さいときは、得られる熱可塑性樹脂組成物が耐衝撃強度に劣り、他方、200000を越えるときは、得られる熱可塑性樹脂組成物が流動性に劣る。本発明においては、グラフト重合体のアセトン可溶分の数平均分子量は、好ましくは、20000～100000の範囲にあり、特に好ましくは、20000～60000の範囲にある。

【0016】

本発明において、このようなグラフト重合体を製造する方法は、特に制限されるものではなく、従来より知られている方法によればよく、従って、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法又はこれらの組み合わせを適宜に用いることができる。

【0017】

本発明において、不飽和カルボン酸変性共重合体(C)とは、不飽和カルボン酸単量体0.05～20重量%、好ましくは、0.5～10重量%、特に好ましくは、0.8～7重量%と芳香族ビニル系単量体89.95～50重量%、好ましくは、89.5～55重量%、特に好ましくは、84.2～60重量%とシアン化ビニル系単量体10～49.95重量%、好ましくは、10～44.5重量%、特に好ましくは、15～39.2重量%を共重合してなる数平均分子量35000～60000の共重合体である。

【0018】

上記不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) を形成する不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられ、これらは単独で、又は 2 種以上の混合物として用いられる。これらのなかでは、特に、メタクリル酸が好ましく用いられる。芳香族ビニル系単量体とシアン化ビニル系単量体としては、前記グラフト重合体 (B) の製造に用いたものと同じものを用いることができる。

【0019】

本発明によれば、不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) を構成する芳香族ビニル系単量体の一部をこれに共重合可能な他のビニル系単量体、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の不飽和カルボン酸エステル系単量体等に置き換えることができる。

【0020】

本発明によれば、得られる樹脂組成物が耐衝撃性と流動性のバランスに優れるように、不飽和カルボン酸変性共重合体は、数平均分子量が 35000~60000 の範囲にあることが必要である。不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) の数平均分子量が 35000 よりも小さいときは、得られる樹脂組成物が耐衝撃性に劣り、他方、60000 を越えるときは、得られる樹脂組成物が流動性に劣ることとなる。ここに、不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) の数平均分子量は、この共重合体をテトラヒドロフランに溶解させ、GPC 法 (ゲル浸透クロマトグラフ法) によって測定した分子量である。

【0021】

また、不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) において、不飽和カルボン酸単量体の量が 0.05 重量%未満であるときは、この共重合体が樹脂組成物への相溶性に劣るので、得られる樹脂組成物が耐衝撃性と塗装性において劣り、他方、20 重量%を越えるときは、得られる樹脂組成物の流動性の低下が著しい。

【0022】

不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) は、本発明による熱可塑性樹脂組成物中、1~60 重量%、好ましくは、1~35 重量%の範囲で含まれる。不飽和カル

ボン酸変性共重合体 (C) の量が 1 重量% よりも少ないときは、樹脂組成物に均一に分散されず、得られる樹脂組成物が耐衝撃性と塗装性に劣り、他方、60 重量% を越えるときは、得られる樹脂組成物が流動性に劣る。

【0023】

本発明によれば、このように、数平均分子量が 35000～60000 の範囲にあると共に、不飽和カルボン酸単量体が 0.05～20 重量% の範囲にある不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) を樹脂組成物に適正な範囲で配合することによって、ポリアミド樹脂とスチレン系樹脂との相溶性を優れたものとし、更に、耐衝撃性と流動性のバランスに優れ、特に、低温での耐衝撃強度に優れた熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【0024】

不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) も、その製造方法において、何ら制限されるものではなく、従来より知られている適宜の方法、例えば、乳化重合法、塊状重合法、懸濁重合法、溶液重合法等によって得ることができる。よく知られているように、このような不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) の数平均分子量は、重合温度や用いる単量体の添加方法、用いる開始剤や、例えば、t-ブチルメルカプタン等のような重合連鎖移動剤の種類や量によって任意に調整することができる。

【0025】

本発明において、共重合体 (D) とは、芳香族ビニル系単量体 90～50 重量%、シアン化ビニル系単量体 10～50 重量% 及びこれらに共重合性を有するその他のビニル単量体 0～60 重量% を共重合してなる共重合体である。上記芳香族ビニル系単量体及びシアン化ビニル系単量体としては、前記グラフト重合体 (B) の製造に用いたものと同様のものが用いられる。また、上記共重合性を有するその他のビニル単量体として、例えば、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、O-クロール-N-フェニルマレイミド等のマレイミド系単量体、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の不飽和カルボン酸エステル系単量体等が用い

られる。

【0026】

本発明において、この共重合体 (D) は、その重量平均分子量において、何ら限定されるものではないが、通常、50000～250000の範囲であり、好ましくは、55000～200,000の範囲である。このような共重合体 (D) は、従来より知られている乳化重合法、塊状重合法、懸濁重合法、溶液重合法等、適宜の方法によって得ることができる。

【0027】

本発明で使用される無機充填材 (E) としては、繊維状または非繊維状の無機充填材を挙げることができ、その具体例としては、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、硼酸アルミニウムウイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維などの繊維状充填材、ワラステナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、モンモリロナイト、アスベスト、タルク、アルミノシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどの非繊維状充填材が挙げられ、これらは中空形状であってもよく、さらにはこれら無機充填材を2種類以上併用することも可能である。また、これら充填材をイソシアネート系化合物、アクリル系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味において好ましい。

これら無機充填材のなかで、耐熱性を向上させるために好ましく用いられるのは炭素繊維、ガラス繊維等の繊維状充填材である。

繊維状充填材としては、繊維径が0.01～20 μm 、好ましくは0.03～15 μm であり、繊維カット長は0.5～10 mm、好ましくは0.7～5 mm

である。

【0028】

本発明で使用する無機充填材 (E) の使用量は、上記 (A)、(B)、(C) 及び (D) からなる熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、0.05～150 重量部である。0.05 重量部より少ないと機械的強度及び耐熱性の向上効果が小さく、150 重量部より多くなると、成形性や表面状態が悪くなり好ましくない。無機充填材 (E) として、繊維状充填材を用いる場合には、20～100 重量部の範囲が好ましい。

【0029】

また、本発明の無機充填材 (E) として、層状珪酸塩を用いてもよい。層状珪酸塩を用いると、少量の添加で機械的強度及び耐熱性の向上効果が得られるため、流動性や表面性が改善される。

層状珪酸塩の使用量は、前記熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 0.05～30 重量部、特に 0.1～10 重量部が好ましい。層状珪酸塩の割合が 0.05 重量部未満のときには、機械的強度及び耐熱性の向上効果が小さく、30 重量部を超えると流動性が極端に低下し、成形性が低下するので好ましくない。

【0030】

層状珪酸塩としては、珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウムの層で構成される層状フィロ珪酸塩等を挙げることができる。

層状フィロ珪酸塩の具体例としては、モンモリロナイト、サポナイト、パイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、スティブンサイト等のスメクタイト系粘土鉱物やバーミキュライト、ハロサイトなどを挙げることができる。これらは天然物でも、合成物でもよい。これらのなかでもモンモリロナイトが好ましい。

【0031】

前記層状珪酸塩は、上記 (A)、(B)、(C) 及び (D) からなる熱可塑性樹脂全体に分散していても、また少なくとも一種の樹脂に分散していてもよいが、樹脂中に均一に分散された状態であることが望ましい。

層状珪酸塩が均一に分散された状態とは、一辺の長さが 0.002～1 μm で、厚さが 6～20 Å の層状珪酸塩が樹脂中に分散させた際、それぞれが平均 20

Å以上の層間距離を保ち、均一に分散されていることである。ここで層間距離とは層状珪酸塩の平板の重心間距離を言い、均一に分散するとは、層状珪酸塩の平板が、平均的に5層以下で重なった多層物が平行に、またはランダムに、もしくは平行とランダムに混在した状態で、その50重量%以上が、好ましくは70重量%以上が局所的な塊を形成することなく分散する状態を言う。

【0032】

層状珪酸塩が多層状粘土鉱物である場合には、ジオクタデシルアミン、フェニレンジアミンのようなアミン、4-アミノ-n-酪酸、12-アミノドデカン酸のようなアミノ酸またはε-カプロラクタムのようなラクタム類の膨潤化剤と接触させて、予め層間を拡げて層間にモノマーを取り込みやすくした後、重合して均一に分散させることもできる。また、膨潤化剤を用い、予め層間を20 Å以上に拡げて、これを樹脂と熔融混合して均一に分散させる方法によってもよい。

【0033】

本発明による熱可塑性樹脂組成物は、上述したように、ポリアミド樹脂 (A) 79~20重量部、好ましくは、70~20重量部、グラフト重合体 (B) 20~79重量部、好ましくは、20~70重量部、不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) 1~60重量部、好ましくは、1~35重量部、及び共重合体 (D) 0~50重量部、好ましくは、1~35重量部 (但し、(A)、(B)、(C) 及び (D) の合計を100重量部とする。) からなる熱可塑性樹脂100重量部、並びに無機充填材 (E) 0.05~150重量部からなり、いずれかの成分がこの範囲を外れるときは、所期の特性を有する熱可塑性樹脂を得ることができない。特に、本発明によれば、得られる熱可塑性樹脂組成物の物性のバランスの観点から、樹脂組成物全体に占めるゴム状重合体の含有量は、8~40重量%の範囲であることが好ましい。

【0034】

本発明による熱可塑性樹脂組成物は、上述したポリアミド樹脂 (A)、グラフト重合体 (B)、不飽和カルボン酸変性共重合体 (C)、共重合体 (D) 及び無機充填材 (E) を均一に熔融混合することによって得ることができるが、その混合の順序は何ら限定されるものではない。従って、例えば、すべての成分を一括

して同時に混合してもよく、また、例えば、いずれかの2成分を先ず、予備的に混合した後、これに残余の成分を加えて、混合してもよい。このような各成分の混合物の溶融混合に際しては、押出機、バンバリーミキサー、ロールミル等を用いることができる。

【0035】

また、必要に応じて、上記成分にポリエチレン、ポリプロピレン等の α -オレフィンやその α -オレフィン共重合体、ポリスチレン、ハイインパクトスチレン等のスチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタアクリレート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン等の他の熱可塑性樹脂、更には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤、染料、顔料、可塑剤、難燃剤、離型剤等の種々の添加剤を添加することができる。

【0036】

また、本発明においては、前記熱可塑性樹脂組成物を成形することにより、成形体が得られる。成形方法としては、一般に用いられる成形方法、例えば、射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形、プレス成形などを用いることができる。特に射出成形または押出成形が好ましく用いられる。なお、このようにして得られた成形品に塗装、蒸着、接着などの二次加工を施すこともできる。

【0037】

本発明における成形体は、耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性、塗装性に優れており、電気・電子部品、機械部品や自動車用機能部品、自動車用内装部品、自動車用外装部品等の自動車部品として用いることができ、特に自動車部品に好適に用いられる。

自動車用内装部品としては、レジスターブレード、ウオッシャーレバー、ウインドレギュレーターハンドル、ウインドレギュレーターハンドルのノブ、パッシングライトレバー、サンバイザーブラケット、シフトノブ、ドアトリム、アームレスト、インストルメントパネル、コンソールボックス、ステアリングホイール、バックミラーハウジング、ドアインナーパネル、エアーダクトパネル、ウイ

ンドモールファスナー、スピードケーブルライナー、ベルトロックイストライカー、ヘッドレストロッドホルダーなどの内装部品が挙げられる。

自動車外装部品としては、フロントカウル、リアカウル、サイドカバー等の二輪自動車用部品や、バンパー、バンパーコーナー、バンパースカトラジエーターグリル、フォグランプリフレクタイター、フード、フェンダー、ドアパネル、サイドミラーハウジング、センターピラー、エアーアウトレットルーバー、ホイール、ホイールキャップ、エンブレム、外装用トリム・モール、スライドルーフ、テールランプリムなどの四輪自動車用部品が挙げられる。

【0038】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。部及び%は重量基準である。

なお、実施例および比較例における成形品の物性測定は次のように行った。

(流動性)

ASTM D-1238に準じ、250℃、荷重5kgfの条件でメルトフローレート(MFR)を測定した。単位はg/10minである。

(曲げ弾性率)

ASTM D-790に準拠。形状：厚み=1/8インチ

(耐衝撃性)

ASTM D-256に準じ、Izod衝撃強度を測定した。厚み=1/4インチ、温度=23℃

(耐熱性)

ASTM D-648に準拠。厚み=1/4インチ、荷重4.6MPa及び18.2MPaでの熱変形温度を測定した。

【0039】

[実施例で使用した樹脂等]

(A) ポリアミド樹脂

A-1：ポリアミド6（宇部興産（株）製1011FB：数平均分子量11000）

A-2: ポリアミド6 (宇部興産 (株) 製1013B: 数平均分子量13000)
)

A-3: ポリアミド6 (宇部興産 (株) 製1015B: 数平均分子量15000)
)

A-4: ポリアミド6 (宇部興産 (株) 製1022B: 数平均分子量22000)
)

A-5: ポリアミド6 (宇部興産 (株) 製1015C2: 数平均分子量15000、ポリアミド樹脂100重量部に対してモンモリロナイト2.0重量部含有)

このポリアミド樹脂A-5は、層状珪酸塩の一単位 of 厚みが平均的に9.5Åで一辺の平均長さが約0.1μmのモンモリロナイトを膨潤化剤として12-アミノドデカン酸を用いて予め層間を拡げて層間にモノマーを取り込みやすくした後、ε-カプロラクタムを重合することにより、ポリアミド中にモンモリロナイトを均一に分散させて製造した。なお、この材料をX線回折により層間距離を測定したところ、100Å以上であった。

【0040】

(B) グラフト重合体

B-1: 膨潤度36、重量平均粒子径320nmのゴム状重合体を65%含有、スチレン/アクリロニトリル重量比30/70、アセトン可溶分の数平均分子量22000

(C) メタクリル酸変性共重合体

C-1: メタクリル酸含有量5.0%、数平均分子量46000

(D) 共重合体

D-1: アクリロニトリル/スチレン重量比24/76、重量平均分子量60000

(E) 無機充填材

E-1: カーボン繊維 (繊維長=6mm、繊維径=7μm)

E-2: ガラス繊維 (繊維長=3mm、繊維径=10μm)

E-3: モンモリロナイト (厚み9.5Å、一辺の長さ0.1μm)

【0041】

(ゴム状重合体の製造)

耐圧容器に1, 3-ブタジエン100部、t-ドデシルメルカプタン0.3部、過硫酸カリウム0.25部、オレイン酸カリウム2.5部、水酸化カリウム0.1部及び純水170部を仕込み、65℃に昇温した後、重合を開始した。重合を20時間で終了させて得られたジエン系ゴムラテックス(b-1')は、固形分37%、重量平均粒子径65nm、膨潤度20であった。重合を12時間で終了させたジエン系ゴムラテックス(b-2')は、固形分25%、重量平均粒子径50nm、膨潤度40であった。

膨潤度は、ラテックスを乾燥させてフィルムを調製し、約0.5gを秤量した後、トルエンに30℃で48時間浸漬した後、不溶分を100メッシュ金網で濾別した直後の重量と乾燥した後の重量差とから求めた。

(ゴム状重合体の凝集、肥大化)

上記ジエン系ゴムラテックス(b-1')を機械凝集して、重量平均粒子径320nm、膨潤度は36のゴム状重合体を含む肥大化ジエン系ゴムラテックス(b-1)を得た。また、別に、上記ジエン系ゴムラテックス(b-2')100重量部に酢酸0.1部を加え、10分間攪拌混合した後、10%水酸化カリウム水溶液10部を加えて、固形分34%、重量平均粒子径290nm、膨潤度は41の肥大化ジエン系ゴムラテックス(b-2)を得た。

【0042】

(グラフト重合体Bの製造)

ステンレス容器に上記肥大化ジエン系ゴムラテックス(b-1)50部(固形分)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.5部及び過硫酸カリウム0.3部を仕込み、65℃に昇温した後、スチレン35部及びアクリロニトリル15部からなる単量体混合物を5時間にわたって連続的に加えて、グラフト重合体ラテックスを得た。このグラフト重合体ラテックス100重量部(固形分)当たりフェノール系酸化防止剤1部とホスファイト系酸化防止剤2部を加えた後、硫酸マグネシウムを用いて凝固、脱水、乾燥して、グラフト重合体(B-1)を得た。このグラフト重合体(B-1)におけるゴム状重合体の膨潤度は36、重量平均粒子径は320nm、ゴム状重合体の含量は65%、アセトン可溶分の数平

均分子量は22000であった。

【0043】

(不飽和カルボン酸変性共重合体Cの製造)

ステンレス容器に純水200部、過硫酸カリウム0.3部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部を仕込み、攪拌下に65℃に昇温した。スチレン72部、アクリロニトリル23部、メタクリル酸5部及びt-ドデシルメルカプタン0.5部からなる単量体混合物を5時間にわたって連続的に加えた後、反応系の温度を70℃に昇温し、この温度で1時間熟成して重合を完結した。その後、塩化カルシウムを用いて塩析、脱水、乾燥して、不飽和カルボン酸変性共重合体(C-1)を得た。得られた不飽和カルボン酸、即ち、メタクリル酸変性共重合体(C-1)の数平均分子量は46000であった。

【0044】

(共重合体Dの製造)

耐圧容器に純水200部及び過硫酸カリウム0.3部を仕込み、攪拌下に65℃に昇温した。スチレン70部、アクリロニトリル30部及びt-ドデシルメルカプタン1.2部からなる単量体混合物とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部を含む乳化剤水溶液30部をそれぞれ5時間にわたって連続的に加えた後、反応系を70℃に昇温し、この温度で3時間熟成して重合を完結した。この後、塩化カルシウムを用いて、塩析、脱水、乾燥して、共重合体(D-1)を得た。得られた共重合体(D-1)の数平均分子量は60000であった。

【0045】

実施例1～11、比較例1～3

ポリアミド樹脂A、グラフト共重合体B、不飽和カルボン酸変性共重合体C、共重合体D及び無機充填材Eを表1に示す割合で混合し、30mm二軸押出機を用いて250℃で熔融混合し、ペレットとした後、射出成形し、試験片としての熱可塑性樹脂組成物を調製して、それらの物性を評価した。結果を表1に示す。

【0046】

【表 1】

| | | 実施例 | | | | | | | | | | | 比較例 | | |
|----------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 1 | 2 | 3 |
| 樹脂組成物 | | | | | | | | | | | | | | | |
| A-1 | wt% | 55 | | | 55 | 55 | 55 | | 55 | 55 | 55 | | | | |
| A-2 | wt% | | 55 | | | | | | | | | | | 55 | |
| A-3 | wt% | | | 55 | | | | | | | | | | | |
| A-4 | wt% | | | | | | | | | | | | 55 | | 55 |
| A-5* | wt% | | | | | | | (55) | | | | | | | |
| B-1 | wt% | 25 | 25 | 25 | 23 | 23 | 25 | 25 | 23 | 21 | 21 | 21 | 25 | 25 | 25 |
| C-1 | wt% | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 6 | 2 | 4 | 4 | 4 |
| D-1 | wt% | 16 | 16 | 16 | 18 | 18 | 16 | 16 | 18 | 20 | 18 | 22 | 16 | 16 | 16 |
| E-1 | wt% | 5 | 5 | 5 | | | | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | | |
| E-2 | wt% | | | | 10 | 20 | 20 | | | | | | | | |
| E-3 | wt% | | | | | | | (1.1) | | | | | | | |
| 材料物性 | | | | | | | | | | | | | | | |
| MFR | g/10min | 35 | 25 | 15 | 34 | 30 | 26 | 31 | 41 | 45 | 37 | 60 | 2 | 74 | 36 |
| 曲げ弾性率 | GPa | 4.3 | 4.3 | 4.3 | 3.5 | 5.0 | 5.2 | 2.7 | 4.3 | 4.5 | 4.5 | 4.6 | 4.1 | 2.2 | 2.3 |
| Izod衝撃強度 | J/m | 84 | 82 | 80 | 78 | 108 | 113 | 62 | 67 | 61 | 68 | 55 | 78 | 112 | 106 |
| 熱変形温度 (4.6MPa) | ℃ | 207 | | | | | | 140 | | | | | | | |
| " (18.2MPa) | ℃ | 127 | 124 | 125 | 123 | 171 | 164 | 93 | 127 | 143 | 136 | 150 | 120 | 83 | 81 |

*ポリアミドA-5については、樹脂成分とモンモリロナイト(E-3)の割合を別々に記載。

【0047】

【発明の効果】

以上のように、本発明による熱可塑性樹脂組成物は、ポリアミド樹脂とゴム強化スチレン系樹脂と相溶化剤としての不飽和カルボン酸変性共重合体と、必要に

応じて、芳香族ビニル系単量体－シアン化ビニル系単量体共重合体と、無機充填材とからなり、特に、所定範囲の数平均分子量のポリアミド樹脂、アセトン可溶分が所定範囲の数平均分子量のゴム強化スチレン系樹脂、所定範囲の数平均分子量の不飽和カルボン酸変性共重合体を用いることによって、耐衝撃性と流動性のバランスに優れ、更に、耐熱性、耐薬品性、塗装性にも優れている。

したがって、本発明の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体は、電気・電子部品、機械部品や自動車用機能部品、自動車用内装部品、自動車用外装部品等の自動車部品として用いることができ、特に自動車外装部品に好適に用いられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】耐衝撃性と流動性のバランスに優れ、更に、耐熱性、耐薬品性、塗装性にも優れるポリアミド樹脂／ゴム強化スチレン系樹脂組成物、特に、ポリアミド樹脂／ABS樹脂組成物及びその成形体を提供する。

【解決手段】 (A) 数平均分子量10000～20000のポリアミド樹脂79～20重量部と、(B) 特定のゴム状重合体に芳香族ビニル系及びシアン化ビニル系の単量体をグラフトしてなる重合体20～79重量部と、(C) 不飽和カルボン酸、芳香族ビニル系及びシアン化ビニル系の単量体を共重合してなる不飽和カルボン酸変性共重合体1～60重量部と、(D) 芳香族ビニル系及びシアン化ビニル系の単量体を共重合してなる共重合体0～50重量部（但し、上記(A)、(B)、(C)及び(D)の合計を100重量部とする。）とからなる熱可塑性樹脂100重量部、並びに(E) 無機充填材0.05～150重量部からなることを特徴とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2002-298310 |
| 受付番号 | 50201534067 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0095 |
| 作成日 | 平成14年10月15日 |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年10月11日

次頁無

特願 2002-298310

出願人履歴情報

識別番号

[000000206]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串1978番地の96

氏 名

宇部興産株式会社